

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

PRIORITY DOCUMENT

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 17 AOUT 1998

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réserve à l'INPI DATE DE REMISE DES PIÈCES N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 12 AOUT 1997 DÉPARTEMENT DE DÉPÔT 75 DATE DE DÉPÔT 12 AOUT 1997		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET LAVOIX 2 Place d'Estienne d'Orves 75441 PARIS CEDEX 09	
2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> diffère <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input type="checkbox"/> non Titre de l'invention (200 caractères maximum) Utilisation de produits polyhydroxylés pour la préparation de polyisocyanates polyfonctionnels.		R 97094 n° du pouvoir permanent références du correspondant téléphone BFF 97/0347 53-20-14-20	
3 DEMANDEUR (S) n° SIREN code APE-NAF Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination RHÔNE-POULENC CHIMIE		Forme juridique 	
Nationalité (s) Française Adresse (s) complète (s) 25, Quai Paul Doumer 92408 COURBEVOIE CEDEX		Pays FR	
4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée			
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission			
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE pays d'origine numéro date de dépôt nature de la demande 			
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date			
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et adresse du titulaire - n° d'inscription) CABINET LAVOIX M. MONCHENY n° 92.1179 N. Moncheny		SIGNATURE DU PREPOSE A LA RECEPTION SIGNATURE APRES ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE A L'INPI 	

La loi n° 78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

97 10296

TITRE DE L'INVENTION : Utilisation de produits polyhydroxylés pour la
préparation de polyisocyanates polyfonctionnels.

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

RHÔNE-POULENC CHIMIE
25, Quai Paul Doumer 92408 COURBEVOIE CEDEX FRANCE

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S)

Eugénie CHARRIERE
52, rue d'Inkermann
69000 LYON FRANCE

Jean-Marie BERNARD
Route du Large
Saint-Laurent d'Agnay
69440 MORNANT FRANCE

Denis REVELANT
4, rue Bossuet
69740 GENAS FRANCE

Stéphane RANDU
14, rue des Girondins
69007 LYON FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Paris, le 29 mai 1998

CABINET LAVOIX
M. MONCHENY n° 92.1179

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDICATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiées(s)	Supprimées(s)	Ajoutées(s)			
192 23			RM	22/05/98	25 MAI 1998 - R S D

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article 28 du décret du 19 septembre 1979, est signalé par la mention "R.M." (revendications modifiées).

La présente invention concerne la préparation de polyisocyanates polyfonctionnels ayant une viscosité réduite, à partir d'isocyanates aliphatiques.

Il est connu d'employer des polyisocyanates polyfonctionnels pour la préparation de polyuréthannes, par polymérisation et/ou par polyaddition avec des composés polyhydroxylés à hydrogène actif.

Parmi les polyisocyanates non aromatiques utilisés à cette fin, on peut citer notamment ceux obtenus par polycondensation sur eux-mêmes en présence d'un catalyseur, de diisocyanates monomères tels que l'hexaméthylène diisocyanate (HDI), le tétraméthylène diisocyanate (TMDI), l'isophorone diisocyanate (IPDI), le norbornane diisocyanate (NBDI) et le bis-isocyanato-cyclohexylméthane (H_{12} MDI).

On préfère généralement que les polyisocyanates comprennent majoritairement des trimères à cycle isocyanurate obtenus par trimérisation desdits isocyanates de départ.

Lors de la polymérisation en présence d'un catalyseur des diisocyanates de départ, on arrête généralement la réaction lorsqu'un taux de transformation de 20 à 40 % est obtenu, ceci afin d'éviter que la quantité d'oligomères ayant plus de trois motifs récurrents dérivés des diisocyanates de départ formés dans le milieu réactionnel ne soit trop importante.

Les produits de polycondensation obtenus contiennent donc en général une quantité majoritaire de monomères et une quantité minoritaire d'oligomères ; la fraction oligomère étant constituée majoritairement de trimères et en quantité plus réduite de tétramères, pentamères et composés lourds, ainsi que de dimères en quantité faible.

A la fin de la réaction, le mélange réactionnel est distillé afin d'éliminer les monomères qui sont des composés organiques à la fois volatils et toxiques.

Lorsque l'isocyanate de départ est un polyméthylènediisocyanate, le mélange d'oligomères obtenu à l'issue de l'étape de distillation présente cependant l'inconvénient d'une viscosité relativement élevée, difficilement compatible avec l'usage ultérieur de ces composés comme durcisseurs pour revêtements polyuréthannes.

Ainsi, le mélange oligomère obtenu par polycondensation d'HDI, après distillation de la fraction monomère, a une viscosité de l'ordre de 1,2 à 2,4 Pa.s (1200 à 2400 cP) pour un taux de transformation de 20 à 40 % des monomères de départ.

L'une des solutions préconisées pour abaisser la viscosité du mélange d'oligomères obtenu est d'ajouter une quantité de dimères de faible viscosité (d'au plus de l'ordre de 800 mPa.s) jusqu'à obtention de la viscosité souhaitée, généralement de l'ordre de 0,2 à 0,8 Pa.s.

5 De manière générale, outre la diminution de la viscosité du mélange oligomère, l'addition de dimères est également préconisée dans un certain nombre de cas.

Par exemple, on ajoute au mélange de trimérisation de l'isophorone diisocyanate des dimères de l'isophoronediiisocyanate pour leur
10 fonction de blocage à haute température.

L'addition exogène de dimères au mélange obtenu par trimérisation du diisocyanate de départ présente dans tous les cas deux inconvénients, le premier étant la coloration jaune des composés dimères due au catalyseur relativement spécifique de dimérisation à base d'une phosphine,
15 le second étant la nécessité de mettre en oeuvre deux procédés dans deux réacteurs, ce qui augmente le coût global du procédé.

D'autres catalyseurs ont été proposés, pour pallier la coloration jaune et la toxicité des phosphines, notamment des catalyseurs à base de diméthylaminopyridine extrêmement toxique.

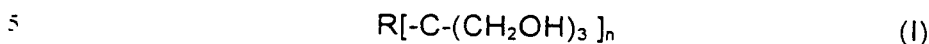
20 Bien que la toxicité de la diméthylaminopyridine puisse être réduite dans une certaine mesure, par fixation sur un support solide, les solutions préconisées continuent à requérir la mise en oeuvre de deux procédés nécessitant deux réacteurs différents.

La présente invention propose un procédé permettant de
25 préparer dans un seul réacteur, un mélange d'oligomères obtenus par polymérisation d'isocyanates aliphatiques, notamment de diisocyanates, présentant, après élimination de la fraction monomère restante, une viscosité réduite de l'ordre de 0,2 à 0,8 Pa.s

Les inventeurs auteurs de la présente invention ont mis au point
30 une méthode répondant à cet objectif, lequel est atteint lorsqu'on utilise *in situ* à l'issue de la réaction de trimérisation initiale, un composé polyhydroxylé d'une structure spatiale particulière et/ou des dérivés de celui-ci, permettant d'augmenter de façon substantielle la proportion de dimères de l'isocyanate de départ à partir du milieu réactionnel obtenu à la fin du processus de trimérisation et, après élimination des monomères restants, d'obtenir une
35 composition comprenant essentiellement des trimères à cycle isocyanurate obtenus par trimérisation des isocyanates de départ et une quantité minoritaire

de dimères formés à partir des isocyanates de départ, et ayant une viscosité réduite dans la plage souhaitée.

Le catalyseur mis en œuvre correspond à la formule générale I :



dans laquelle :

R est un groupe hydrocarboné mono ou n- valent ayant de 1 à 30 atomes de carbone dont la chaîne hydrocarbonée peut être interrompue par un ou plusieurs atomes de chalcogène, avantageusement léger (O,S), et peut porter 1 à 3 groupes OH, R étant avantageusement un groupe choisi parmi un groupe alkyle en C₁-C₄ pouvant être interrompu par un atome d'oxygène ou de soufre et/ou éventuellement substitué par 1 à 3 groupes OH, et un reste issu de réactions de silylation du pentaérythritol,

R étant de préférence un groupe alkyle en C₁-C₄, éventuellement substitué par un groupe OH, notamment un groupe éthyle ou hydroxyméthyle,

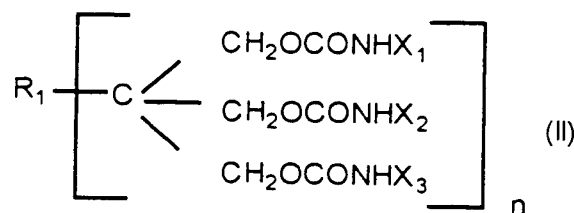
n est un nombre entier allant de 1 à 3,

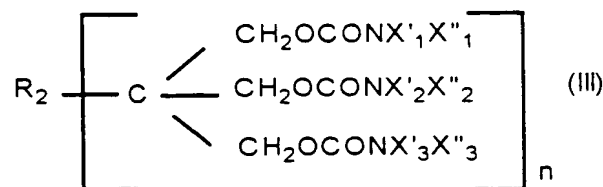
et/ou aux produits issus de ce dérivé par réaction avec un composé portant une fonction isocyanate aliphatique.

Par groupe hydrocarboné, on entend un groupe comprenant au moins un atome de carbone et un atome d'hydrogène, stable, notamment les groupes polyméthylène tels que l'hexaméthylène et le tétraméthylène, cycloaliphatiques, notamment ceux dérivés de l'IPDI, du NBDI et du H₁₂MDI ou les groupes aliphatiques substitués ou interrompus par un groupe arylène tel que -CH₂-C₆H₄-CH₂-.

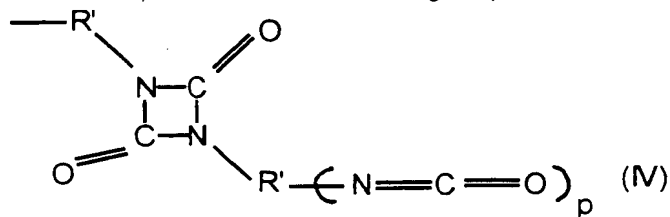
Par isocyanate aliphatique, on entend tous les composés dont les liaisons ouvertes (celles liant les atomes de carbone à une fonction isocyanate ou dérivée, notamment carbamate, biuret ou allophanate) sont portées par un carbone de configuration sp³, y compris les isocyanates arylaliphatiques ou acycliques et/ou pouvant comporter un ou plusieurs hétérocycles. Ils comprennent de préférence moins de 30 atomes de carbone.

Ces produits peuvent en particulier répondre aux formules II et/ou III suivantes :

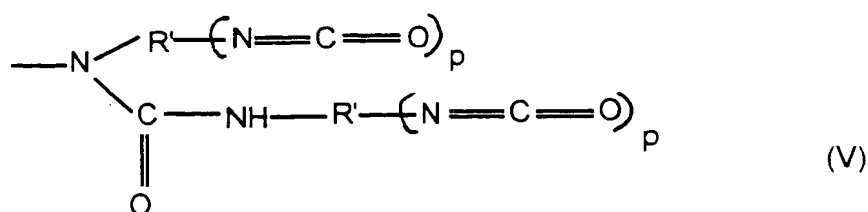




- 5 - dans lesquelles un ou plusieurs de X_1 , X_2 et X_3 représente des groupes $R'-(N=C=O)_p$, dans lesquels R' identiques ou différents sont des groupes aliphatiques p valents, c'est-à-dire dont les liaisons ouvertes (celles liant les atomes de carbone à une fonction isocyanate ou dérivée, notamment carbamate, biuret ou allophanate) sont portées par un carbone de configuration sp^3 , y compris des groupes arylaliphatiques ou acycliques et/ou pouvant comporter des hétérocycles et/ou en particulier lorsque $p = 0$, des groupes carbamate, biuret et/ou isocyanurate, R' comportant de préférence de 3 à 30 atomes de carbone, et
- 10 p est un nombre entier, variant suivant le degré de polymérisation du mélange réactionnel, en général compris entre 0 et 5, de préférence égal à 1, auquel cas R' est un groupe divalent tel que défini ci-dessus, les autres représentant, le cas échéant, un groupe de formule
- 15

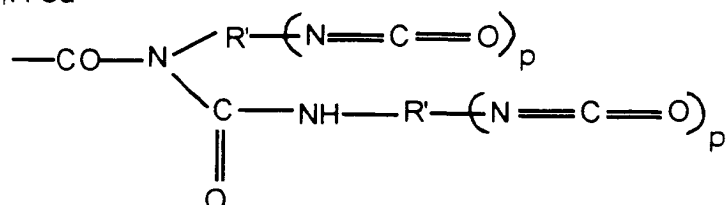


- 20 R' et p étant tels que définis ci-dessus, R_1 étant R , avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe $CONX_1H$, X_1 étant tel que défini ci-dessus. n est un nombre entier allant de 1 à 3; et
- 25 - l'un au moins de $NX'_1X''_1$, $NX'_2X''_2$ et $NX'_3X''_3$ représente le groupe



R₂ étant R, avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe CONX₁H ou

R₂ étant R, avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe CONX₁H ou



R' étant tel que défini ci-dessus, et n est un nombre entier allant de 1 à 3.

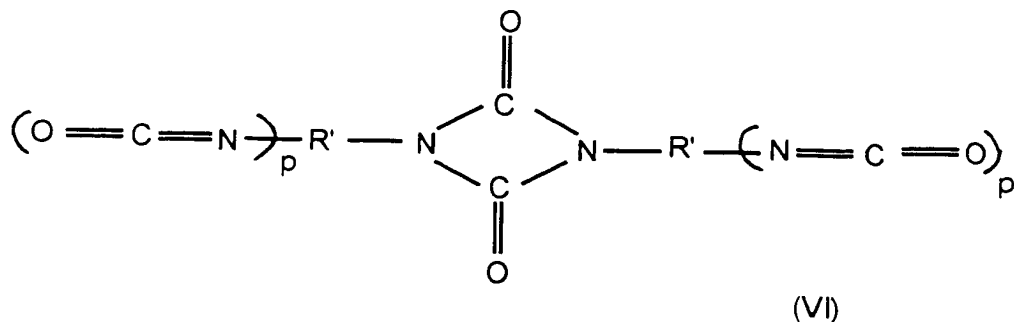
La nature de R' est indifférente, celui-ci n'intervenant pas dans la réaction de polymérisation. Pour des raisons pratiques, on préfère toutefois des groupes R ayant de 3 à 30 atomes de carbone.

De préférence, R' est un groupe tel que défini ci-dessus divalent avec p égal à 1.

On peut citer notamment les groupes divalents hexaméthylène, tétraméthylène, norbornylène, bis-cyclohexylèneméthane, et le radical divalent dérivé de l'IPDI.

Le catalyseur selon l'invention permet la préparation, avec une sélectivité élevée, d'isocyanates dimères à partir d'isocyanates monomères, notamment de diisocyanates, le taux de conversion des fonctions isocyanates étant avantageusement d'au moins 5 %, de préférence au moins 10 %.

L'invention a ainsi pour objet l'utilisation d'un composé de formule générale I et/ou II, et/ou III tel que défini ci-dessus pour la préparation d'isocyanates dimères de formule générale VI :



dans laquelle R' et p sont tels que définis précédemment, à partir d'isocyanates de départ de formule VII :



dans laquelle R' et p sont tels que définis ci-dessus, avec un taux de transformation de 5 % au moins, de préférence au moins 10 %, des fonctions isocyanates de départ en uréthinediones de formule générale VI.

Avantageusement, l'invention a pour utilisation un composé de formule générale I et/ou II et/ou III pour la préparation de composés de formule générale VI dans laquelle R' est un groupe tel que défini précédemment divalent et p est égal à 1.

Les composés de formule générale II et III peuvent être et sont en général obtenus par réaction du composé de formule générale I avec un isocyanate de formule générale VII.

En effet, les inventeurs auteurs de la présente invention ont constaté que lorsqu'un composé de formule générale I telle que définie ci-dessus était mis à réagir avec un composé de formule générale VII telle que défini ci-dessus, il se formait en règle générale une certaine proportion de composés de formule générale II et/ou III telle que définies ci-dessus, lesquels participent à leur tour à la catalyse de la réaction de dimérisation des diisocyanates de départ

Les composés de formule générale I et/ou II, et/ou III sont utilisés en quantité efficace et de préférence avec un rapport fonctions isocyanates/fonctions hydroxy supérieur à 4, de préférence supérieur à 20.

Avantageusement, on utilise comme composé polyhydroxylé de formule générale I le pentaérythritol ou le triméthylolpropane, et comme composé de formule générale II et/ou III les carbamates et/ou allophanates correspondants obtenus par réaction du pentaérythritol ou du diméthylolpropane avec un diisocyanate de formule générale VII.

On connaissait de US 5 115 071 l'utilisation de composés polyhydroxylés, notamment du triméthylolpropane pour la préparation de prépolymères par polycondensation avec des diisocyanates aliphatiques à une température comprise entre 0 et 120°C. Cependant, ce document ne fait pas mention de la production de dimères. En outre, il indique tout particulièrement que l'homme de l'art prendra les précautions nécessaires pour que les produits

obtenus soient exempts de produits parasites tels que allophanates, oligomères et autres produits.

5 Au contraire, les inventeurs auteurs de la présente invention ont trouvé que, dans les conditions d'utilisation d'un composé polyhydroxylé de formule générale I tel que défini précédemment, selon la présente invention, pour la production de dimères formés par condensation de deux isocyanates de départ, il se formait une certaine quantité de composés allophanates.

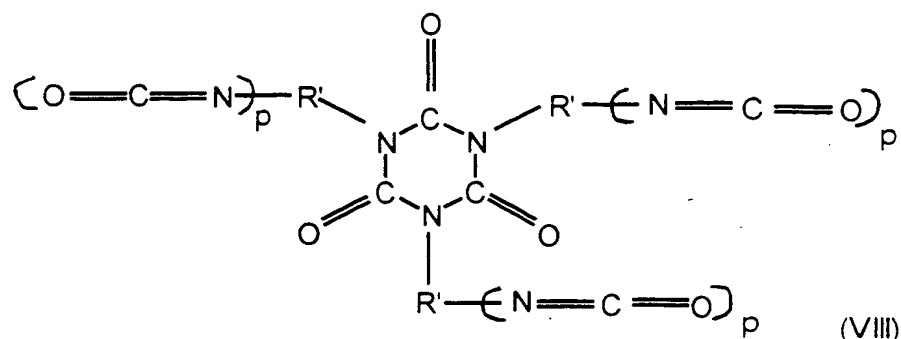
10 Les conditions de mise en œuvre des composés polyhydroxylés de formule générale I ainsi que des carbamates de formule générale II et des allophanates de formule générale III de l'invention comprennent une température supérieure à 110° C et de préférence supérieure à 130 °C, et d'au plus 200° C, de préférence d'au plus 180° C, et une durée de réaction comprise entre 1 heure et 1 journée, la température de réaction étant choisie
15 avantageusement de façon à être supérieure à la température de dissolution, le cas échéant, du polyol de formule générale I ou le cas échéant des composés de formule générale II et III, la température de dissolution étant la température à laquelle est dissous au moins 1 g/l de réactif par composition isocyanate.

20 Les composés de formule générale I, II ou III peuvent être ajoutés tels quels dans le milieu réactionnel comprenant les isocyanates monomères, semblables ou différents, de préférence en l'absence de solvants, ou être fixés (y compris par adsorption) à un support, notamment une résine.

25 Dans le cas où on ajoute un composé de formule I, les composés de formule générale II et/ou III peuvent se former spontanément au bout d'un temps de réaction suffisant.

Il est également possible d'ajouter au milieu réactionnel un composé de formule générale II et/ou un composé de formule générale III.

30 L'invention a également pour objet l'utilisation d'un composé tel que défini ci-dessus, pour la préparation de composés à fonction(s) uréthinedione(s) à partir de monomères, notamment diisocyanates, tels que définis précédemment, ou de leurs dérivés obtenus par polymérisation ou polycondensation dans un milieu réactionnel comprenant outre lesdits composés ou dérivés, des trimères à cycle isocyanurate de formule générale VIII :



R' et p étant tels que définis précédemment, p étant de préférence égal à 1.

La synthèse du trimère peut être faite de toute manière connue par l'homme de métier, mais une mention particulière doit être faite des procédés qui utilisent les alcools, notamment comme co-catalyseurs (voir en particulier les techniques visées par la demande FR 2 613 363 et dans les documents qui y sont cités, notamment le brevet US 4 324 879). Dans ce cas, on peut alors utiliser les composés simultanément avec le catalyseur de trimérisation. Cette manière n'est toutefois pas très heureuse dans la mesure où il y a un risque que le dimère soit détruit par ledit catalyseur. Aussi est-il préféré d'ajouter le catalyseur selon l'invention après destruction dudit catalyseur. Dans le cas du procédé décrit notamment dans la demande de brevet EP 89 297, on utilise avantageusement les composés de formule I et/ou II pour détruire le catalyseur. Ainsi, dans ce cas, on peut utiliser les alcools et/ou les carbamates qui en sont issus comme agent de destruction du catalyseur qui alors s'ilye une partie des fonctions alcool du catalyseur selon l'invention et/ou des carbamates qui en sont issus.

Ainsi, si l'on souhaite préparer des trimères à fonction isocyanate, à partir notamment de diisocyanates monomères, on stoppe la réaction de trimérisation lorsque le taux souhaité de conversion des diisocyanates monomères, essentiellement en trimères, est obtenu et on ajoute au milieu réactionnel tel que défini précédemment le(s) composé(s) de formule générale I et/ou II et/ou III de l'invention.

Les inventeurs ont en outre déterminé que lorsque le catalyseur de trimérisation mis en œuvre était un disilazane, par exemple de l'hexaméthylidisilazane, celui-ci était détruit par simple addition d'un composé polyhydroxylé de formule générale I de l'invention, en particulier lorsque celui-ci est du pentaérythritol.

Ainsi, après addition des composés de formule I et /ou II et/ou III de l'invention, la réaction est conduite jusqu'à obtention de la viscosité souhaitée correspondant à un taux de dimères déterminé, ou plus généralement jusqu'à obtention du taux de dimères souhaité.

La réaction selon la présente invention présente une caractéristique unique par rapport aux autres réactions de dimérisation, qui est de présenter une très faible production de trimères.

Ainsi, pour la préparation de dimères de l'HDI, la réaction est avantageusement effectuée pendant une durée d'environ 5 heures à une température d'environ 140°C, de sorte que le rapport dimères/trimères est d'environ 1/6 à 1/3.

En fin de réaction, on retrouve dans le milieu réactionnel, des polyisocyanates dimères de formule générale VI, éventuellement des trimères de formule générale VIII, en particulier lorsque la dimérisation est conduite à partir d'un milieu réactionnel comprenant des polyisocyanates trimères de formule générale VIII, des carbamates, notamment des carbamates de formule générale II formés entre les composés hydroxylés de formule générale I de l'invention et les diisocyanates monomères de formule générale II et/ou des allophanates de formule générale III, notamment des allophanates formés entre ledit composé polyhydroxylé de formule générale I et les diisocyanates monomères de formule générale II.

La composition selon l'invention comprend de préférence des composés de formule II dans laquelle tous les groupes X_1 , X_2 et X_3 représentent $-R'-N=C=O$ avec R' identique ou différent, et/ou des composés dans lesquels un seul de X_1 , X_2 et X_3 représente le groupe de formule générale IV, les autres étant $-R'-N=C=O$, avec R' identique ou différent.

De préférence, dans les composés de formule III, un seul des groupes $NX'_1X''_1$, $NX'_2X''_2$ et $NX'_3X''_3$ représente le groupe de formule V, les autres représentant le groupe NX_1H , X_1 étant tel que défini ci-dessus.

L'invention a également pour objet une composition comprenant au moins un composé de formule générale VI telle que définie ci-dessus et au moins un composé de formule générale II telle que définie ci-dessus et/ou au moins un composé de formule générale III telle que définie ci-dessus.

La composition selon l'invention comprend également de manière avantageuse un composé de formule VIII telle que définie ci-dessus.

Ces compositions sont utiles comme durcisseurs pour la préparation de polyuréthannes servant notamment comme agent de revêtement, tel que peintures et vernis.

Elles peuvent comprendre outre les composants décrits ci-dessous :

5 - éventuellement un ou plusieurs composé(s), minéral(aux) ou organique(s) présentant une fonction de pigmentation, de charge, ou une fonction de nature à faciliter l'application du revêtement, telle que par exemple un agent d'étalement, un agent matant, un agent "cicatrisant", etc...

- éventuellement, un ou des catalyseurs,

10 - éventuellement un ou des agents de surface permettant une amélioration de la mise en oeuvre de la formulation tels que, par exemple, un agent doué de propriété tensioactive, un agent anti-mousse, un solvant, une solution aqueuse dont le pH est éventuellement ajusté.

Les compositions et formulations peuvent être solides, liquides, ou se présenter sous formes de solutions, d'émulsions, ou de suspensions.

15 Les exemples suivants sont représentatifs de l'invention.

EXEMPLE 1

20 Dans un réacteur thermostaté de 6l, équipé d'un agitateur de type demi-lune, d'un réfrigérant et d'ampoules d'addition, on introduit successivement à température ambiante 4942,3 g de HDI et 100,1g de pentaérythritol, sous une atmosphère inerte d'azote.

25 Le milieu réactionnel est agité et chauffé progressivement à une température de 140°C. Après 1H 50, l'analyse infra rouge sur un prélèvement de masse réactionnelle indique la présence de bandes allophanates, carbamates, et dimères. Après 2H 35 à 140°C, le milieu devient translucide avec présence d'insolubles. Après 4 H 20 de réaction, l'analyse infra rouge sur un prélèvement de masse réactionnelle indique la présence de bandes allophanates, carbamates, et une forte bande due au dimère. Après 5 h 11 de
30 réaction à 140°C environ, on arrête le chauffage et on laisse refroidir le milieu réactionnel. On filtre les insolubles (masse récupérée de 3,7g) et la solution ainsi filtrée est distillée sur film raclant sous vide de 0,5 à 1 mbar, à une

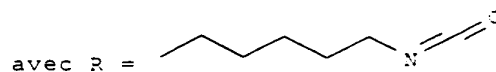
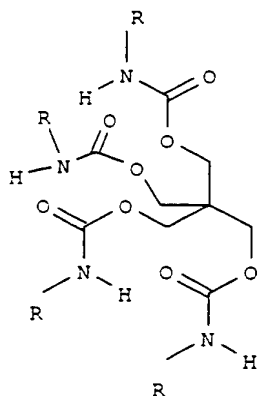
température de 160°C et avec un débit d'alimentation compris entre 1200 à 2300 ml par heure. Le produit récupéré (1340 ml) est une deuxième fois distillé dans les mêmes conditions sauf pour le débit d'alimentation qui est réduit (débit compris entre 500 et 1200 ml par heure). La masse de produit récupéré est de 819 g. Le titre en fonctions NCO est de 0,499 mole pour 100g du mélange, le pourcentage d'HDI monomère résiduel est de l'ordre de 2 %. Ce mélange subit alors une troisième distillation. On récupère ainsi 742,7 g de composition de polyisocyanates dont le titre en fonctions NCO est de 0,482 mole pour 100 g du mélange, soit un pourcentage massique de 20,24 %, le pourcentage d'HDI monomère résiduel est de 0,16 % et la viscosité du mélange brut final est de 11544 mPas à 25°C.

La composition du mélange est déterminée après chromatographie séparative et analyse structurale par infra rouge sur les fractions éluées.

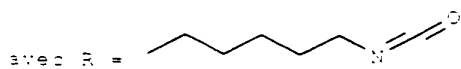
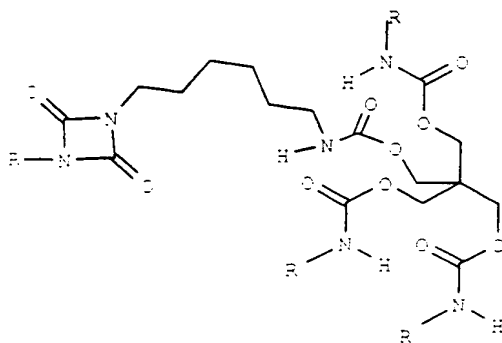
Produit identifié dans la composition	Quantité mesurée en %
HDI résiduel	0,11
Dimère vrai	20,2
Bis dimère vrai*	0,65
Carbamate vrai d'HDI**	33,2
Pentamères***	18,3
Lourds****	27,54
biuret	inférieur à 0,5
Fonctions hydroxyles décelables	0

* Le bis dimère vrai est calculé sur la trace spécifique bis dimère.

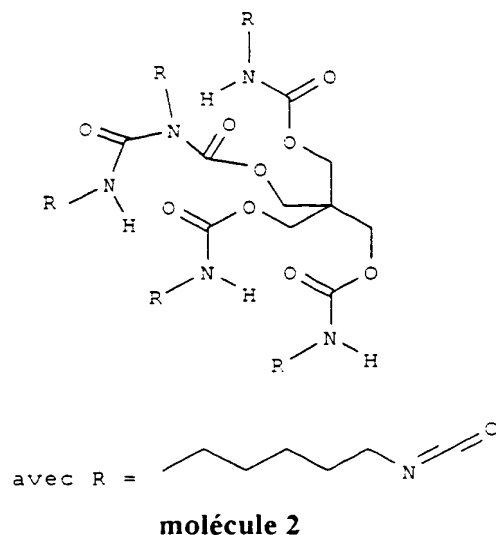
** Le carbamate vrai d'HDI a une masse moléculaire de 808 et est représenté par la structure suivante



*** Le massif de pentamères correspond à un mélange de carbamate de dimère pentaérythritol et d'HDI (1), de masse moléculaire 976 et de fonctionnalité 4 et d'allophanate d'HDI et de pentaérythritol (2) de masse moléculaire de 976 et de fonctionnalité 5.



molécule 1



**** Les lourds présentent des bandes carbamates, allophanates et dimère.

5

EXEMPLE 2

Le même mode opératoire que l'exemple 1 est repris.

10

On travaille avec 148,2 g de HDI et 3,042g de pentaérythritol avec une température du milieu réactionnel de 120°C.

15

L'analyse infra rouge réalisée après 1h 50 de réaction, indique la présence de fonctions carbamates, allophanates et dimères. La bande des fonctions dimère est plus importante que la bande correspondant aux fonctions carbamates / allophanates, indiquant une forte quantité de dimère.

EXEMPLE 3

20

Le même mode opératoire que l'exemple 1 est repris.

On travaille avec 148,5 g de HDI et 3,068 g de pentaérythritol avec une température du milieu réactionnel de 160°C.

L'analyse infra rouge réalisée après 1H 28 de réaction, indique la présence de fonctions carbamates, allophanates et dimères. Cette fois, les bandes correspondant aux fonctions carbamates / allophanates sont de plus forte intensité que les bandes des fonctions dimère, ce qui indique que la quantité de dimère formé est plus faible à haute température.

EXEMPLE 4

Le même mode opératoire que l'exemple 1 est repris.
On travaille cette fois avec un rapport HDI / OH = 5. On charge, 148,6 g de HDI et 6,016 g de pentaérythritol avec une température du milieu réactionnel comprise entre 137 et 143°C.

L'analyse infra rouge réalisée après 2H 35 de réaction, indique la présence de fonctions carbamates, allophanates et dimères. Cette fois, les bandes correspondant aux fonctions carbamates / allophanates sont de plus forte intensité que les bandes des fonctions dimère, ce qui indique que la quantité de dimère formé est plus faible.

EXEMPLE 5

Le même mode opératoire que l'exemple 1 est repris.
On travaille cette fois avec une quantité catalytique de pentaérythritol. On charge, 149,53 g de HDI et 1,523 g de pentaérythritol. La réaction est menée à une température du milieu réactionnel de 152°C environ pendant 7H30.

L'analyse infra rouge indique la présence de bandes correspondant aux fonctions carbamates / allophanates, et dimères.

EXEMPLE 6

Le même mode opératoire que l'exemple 1 est repris.

On travaille cette fois avec le triméthylolpropane. On charge,
5 151,01 g de HDI et 4,08 g de triméthylolpropane. Il est nécessaire de travailler
à une température de réaction plus élevée pour voir la formation importante de
dimère. La température du milieu réactionnel est comprise entre 140°C et
160°C.

L'analyse infra rouge indique la présence de bandes
10 correspondant aux fonctions carbamates / allophanates, et dimères.

EXEMPLE 7 : (exemple comparatif)

Dans un réacteur de 3 l équipé comme pour l'exemple 1, on
15 introduit successivement 2101,5 g de HDI, 299,15g de 4,4' isopropylidène
dicyclohexanol (RN CAS : 80-04-6). Le mélange réactionnel est chauffé 1
heure à 80°C et 45 minutes à 102°C environ. Le produit obtenu est louvâté
deux fois à une température de 160°C et sous 0,5 mbar. Le produit récupéré
présente un titre en fonctions NCO de 0,288 soit 12,1 %, un titre en HDI
20 monomère résiduel de 0,02 %. La viscosité du mélange n'a pas pu être
mesurée car le produit est par trop visqueux.

L'analyse infra rouge indique qu'il n'y a pas de fonctions dimères
dans le produit obtenu.

Cet exemple montre que les polyuréthannes à fonctions
25 isocyanates obtenus selon un procédé classique donne des compositions de
polyisocyanates visqueuses.

EXEMPLES DE FORMULATIONS

EXEMPLE 8

5 Une formulation de vernis a été réalisée à partir de la composition obtenue dans l'exemple 1.

Pour ce faire, un mélange de deux polyols par la société Jäger a été utilisé. L'extrait sec (ES) est de 90 %, le titre en fonctions hydroxyles (% OH) est de 3.97 (en masse sur la masse sèche).

10 Ce mélange de polyols a été retenu pour ses faibles propriétés structurantes et ses capacités à réduire l'apport de solvant dans la formulation, par souci de la baisse du taux de composés organiques volatils (COV).

Deux formulations ont été réalisées: l'une avec 0.05 % de catalyseur (DBTL), et l'autre sans catalyseur.

15

Composants	A	B
Jagotex F262/Jagapol PE350 (50/50 en masse)	44.06	43.99
EPE/57	20.20	20.28
DBTL (10% dans buac/EEP 8:2)	0	0.30
Solvant (BuAC/Solvesso 100 6:4)	35.38	35.61

L'ajustement de viscosité a été effectué à la coupe FORD n°4, de sorte que l'on ait environ 25 secondes sur la composition avant application.

20 Les applications ont été réalisées au tire-films avec une barre d'application de 200µm (humide) sur plaque de verre.

Le séchage a eu lieu de la façon suivante:

* Plaques A : 30 min de séchage à température ambiante, puis 3 heures à 100°C.

25 * Plaques B : 30 min de séchage à température ambiante, puis 1 heure à 100°C.

Les films obtenus ont un bon tendu (légère peau d'orange) et ne présentent aucun défaut de surface par ailleurs.

La dureté du feuil a été mesurée 4 et 7 jours après l'application selon la Norme NFT 30-016 (Pendule de Persoz).

Résultats:

5

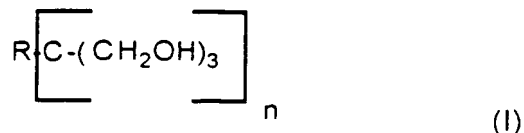
Plaques	A	B
ES%	59.9	59.9
COV	387	387
Pot-Life	30h	1h20
Dureté Persoz		
To + 4j (T = 21.5°C, Hr = 55%)	159	190
To + 7j (T = 21.2°C, Hr = 40%)	170	188

On remarque que les valeurs de C.O.V. sont très faibles et sont en dessous des valeurs réglementaires exigées.

10

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un composé de formule générale I :



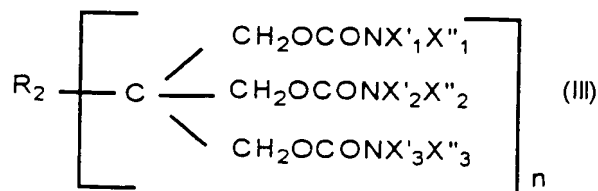
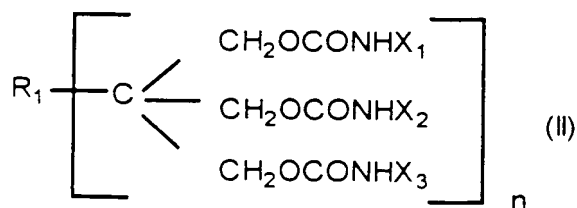
dans laquelle

R est un groupe hydrocarboné mono- ou n- valent ayant de 1 à 30 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée peut être interrompue par un ou plusieurs atomes de chalcogènes et peut porter 1 à 3 groupes OH, et n est un nombre entier allant de 1 à 3,

et/ou des produits issus de ce dérivé par réaction avec un composé portant une fonction isocyanate aliphatique,

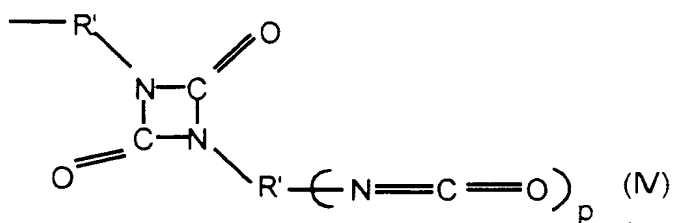
pour la préparation d'isocyanates dimères à partir d'isocyanates aliphatiques monomères, avec un taux de conversion d'au moins 5 %, de préférence au moins 10 % des fonctions isocyanates de départ en fonctions uréthinediones.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que lesdits produits issus de la réaction du composé de formule générale I avec un composé portant une fonction isocyanate aliphatique correspondent aux formules générales II et/ou III suivantes :



dans lesquelles

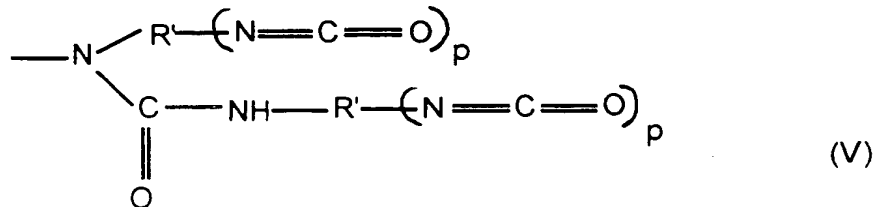
un ou plusieurs de X_1 , X_2 et X_3 représente un groupe $R'(-N=C=O)_p$ dans lequel R' est un groupe aliphatique p valent et p est un nombre entier allant de 0 à 5. les autres représentant, le cas échéant, un groupe de formule



5

R' et p étant tels que définis ci-dessus,

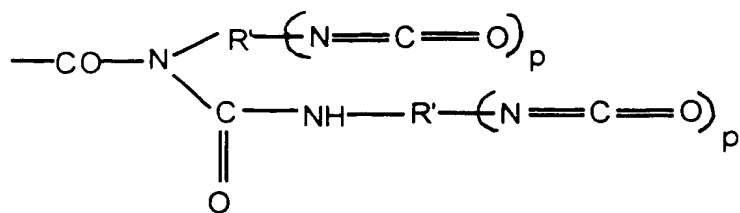
- 10 R_1 est R , avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe $CONX_1H$, X_1 étant tel que défini ci-dessus, l'un au moins de $NX'_1X''_1$, $NX'_2X''_2$ et $NX'_3X''_3$ représente le groupe



15

R' et p étant tels que définis précédemment, les autres représentant un groupe NX_1H ou NX_1 -silyle avec X_1 tel que défini précédemment, et R_2 étant R , avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe $CONX_1H$ ou

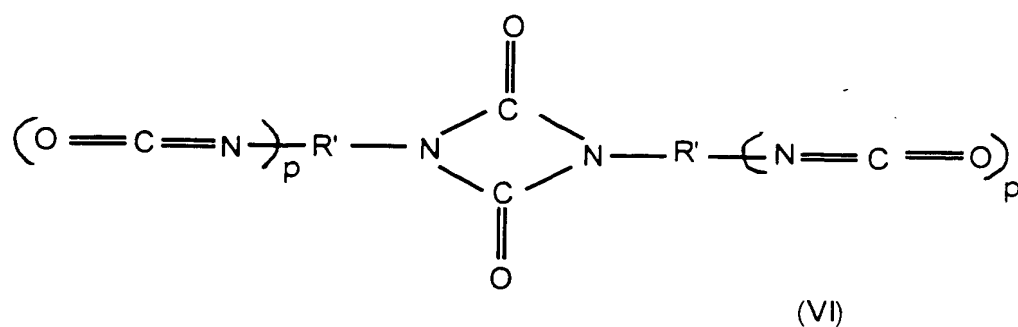
20



25

R' et p étant tels que définis ci-dessus, et n est un nombre entier allant de 1 à 3,

pour la préparation de composés dimères de formule générale VI :



- 5 dans laquelle R' et p sont tels que définis à la revendication 1, à partir d'isocyanates monomères de formule générale VII :



- 10 R' et p étant tels que définis ci-dessus, avec un taux de transformation d'avantageusement 5 %, de préférence 10 % au moins des fonctions isocyanates en composés de formule VI.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisée en ce que R est un groupe alkyle en C₁-C₄ substitué par 1 à 3
15 groupes OH.

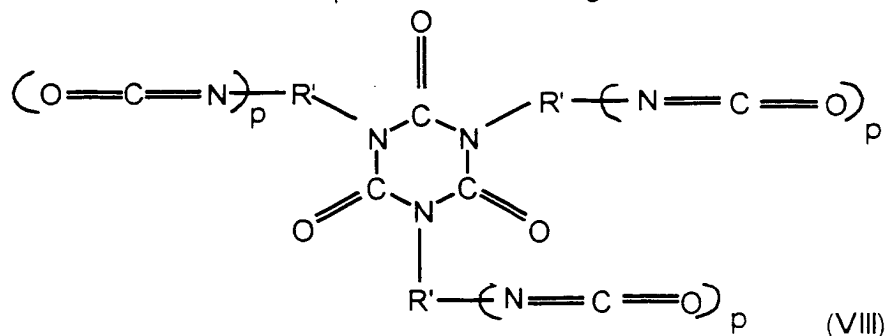
4. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que le composé de formule générale I est choisi parmi le pentaérythritol et le triméthylolpropane, et les composés de formule générale II et III sont choisis le cas échéant parmi les dérivés correspondants du pentaérythritol et du
20 triméthylolpropane tels que définis à la revendication 2.

5. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'isocyanate de formule générale VI est un diisocyanate choisi parmi l'hexaméthylène diisocyanate, le tétraméthylène diisocyanate, le norbornane diisocyanate, l'isophorone diisocyanate et le bis-isocyanato-
25 cyclohexylméthane.

6. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que la réaction de dimérisation desdits isocyanates monomères de formule générale VII est effectuée à une température d'au moins 110 et d'au plus 200°C.

7. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que la
30 réaction de préparation des composés de formule générale VI à partir des

composés de formule générale VII est effectuée dans un milieu réactionnel comprenant en outre des composés de formule générale VIII :



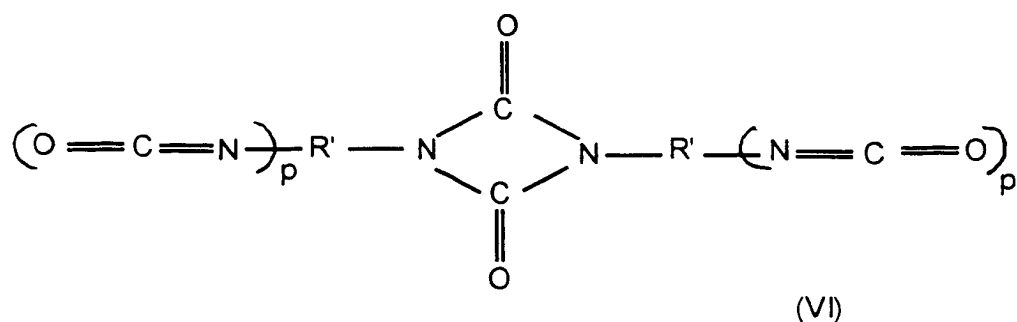
5

dans laquelle R' et p sont tels que définis à la revendication 2.

7. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que le composé de formule générale I, et/ou II, et/ou III est fixé sur un support, notamment une résine.

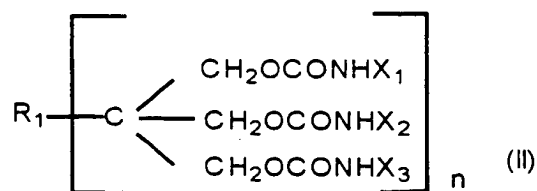
10

8. Composition comprenant au moins un composé de formule générale VI :



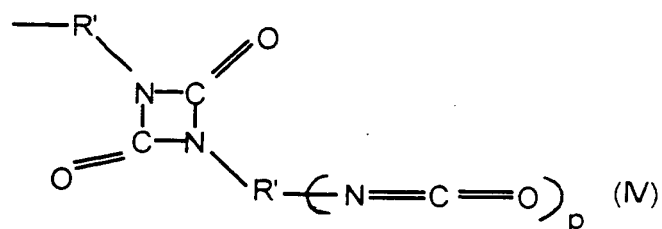
15

dans laquelle R' et p sont tels que définis à la revendication 2, et au moins un composé de formule générale II :



20

dans laquelle un ou plusieurs de X₁, X₂ et X₃ représente un groupe -R'-N=C=O tel que défini ci-dessus et les autres représentent, le cas échéant, un groupe

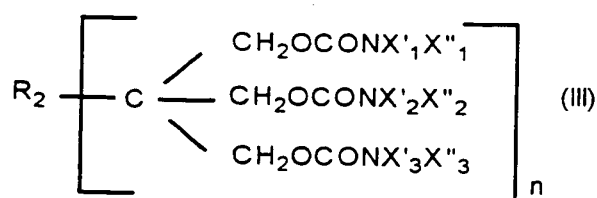


R' et p étant tels que définis ci-dessus,

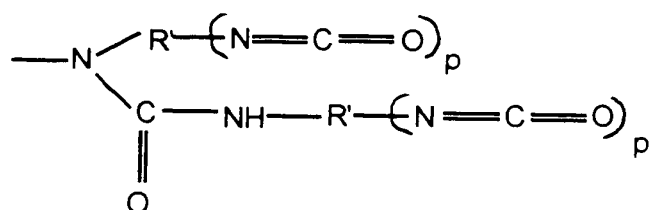
et R₁ est R, avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe CONX₁H tel que défini ci-dessus,

et n étant un nombre entier de 1 et 3;

et/ou au moins un composé de formule générale III :

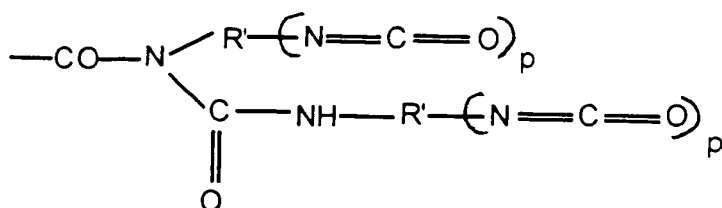


dans laquelle l'un au moins de NX'₁X''₁, NX'₂X''₂ et NX'₃X''₃ représente le groupe



R' et p étant tels que définis précédemment, les autres représentant un groupe NX₁H avec X₁ tel que défini précédemment, et

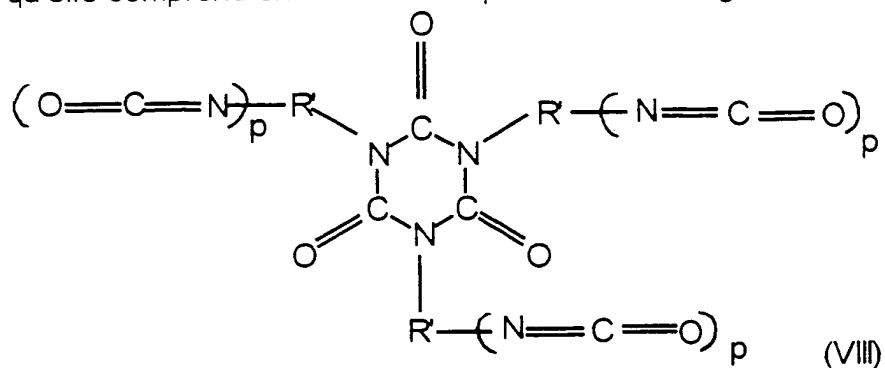
R₂ étant R, avec les groupes OH substitués par un groupe CONX₁H ou



tels que définis ci-dessus,

et n est un nombre entier allant de 1 à 3.

- 5 9. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un composé de formule générale VIII:

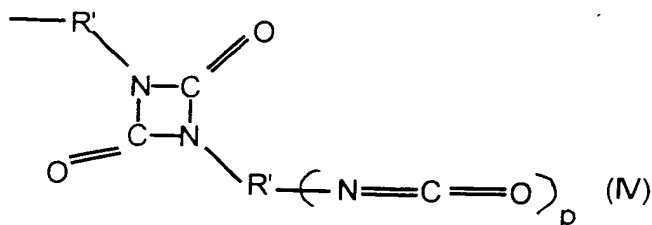


R' et p étant tels que définis dans la revendication 2.

- 10 10. Utilisation d'une composition selon la revendication 8 ou la revendication 9, pour la préparation d'un revêtement polyuréthane.

un ou plusieurs de X_1 , X_2 et X_3 représente un groupe $R'(-N=C=O)_p$ dans lequel R' est un groupe aliphatique p valent et p est un nombre entier allant de 0 à 5, les autres représentant, le cas échéant, un groupe de formule

5

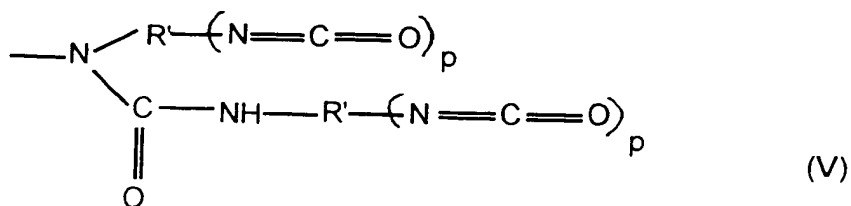


10

R' et p étant tels que définis ci-dessus,

R_1 est R , avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe $CONX_1H$, X_1 étant tel que défini ci-dessus,

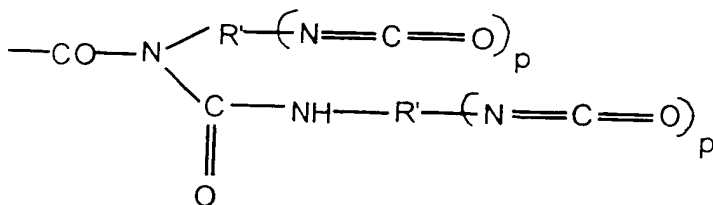
l'un au moins de $NX'_1X''_1$, $NX'_2X''_2$ et $NX'_3X''_3$ représente le groupe



15

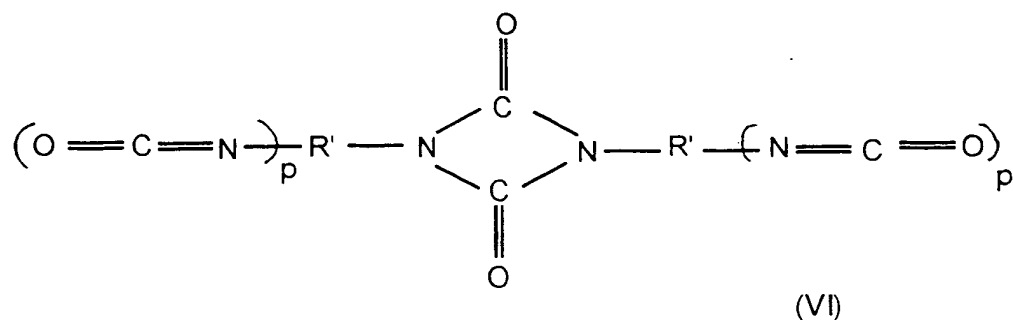
R' et p étant tels que définis précédemment, les autres représentant un groupe NX_1H ou NX_1 -silyle avec X_1 tel que défini précédemment, et

20 R_2 étant R , avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe $CONX_1H$ ou



25

R' et p étant tels que définis ci-dessus, et
 n est un nombre entier allant de 1 à 3,
 pour la préparation de composés dimères de formule générale VI :



dans laquelle R' et p sont tels que définis à la revendication 1, à partir
 d'isocyanates monomères de formule générale VII :



R' et p étant tels que définis ci-dessus, avec un taux de transformation
 d'avantageusement 5 %, de préférence 10 % au moins des fonctions
 isocyanates en composés de formule VI.

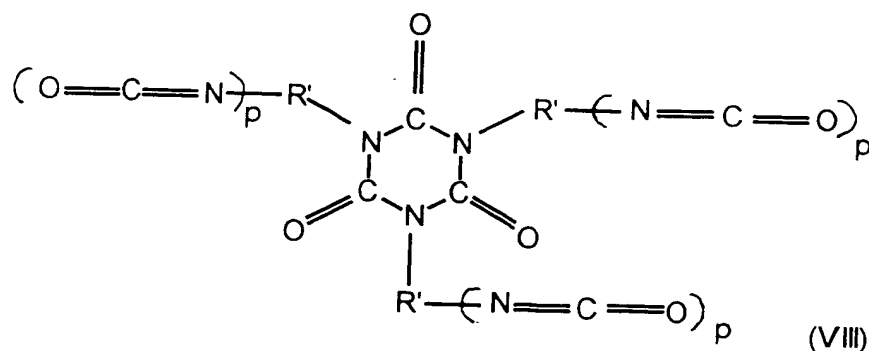
3. Utilisation selon la revendication 1 ou la revendication 2,
 caractérisée en ce que R est un groupe alkyle en C₁-C₄ substitué par 1 à 3
 groupes OH.

4. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que le
 composé de formule générale I est choisi parmi le pentaérythritol et le
 triméthylolpropane, et les composés de formule générale II et III sont choisis le
 cas échéant parmi les dérivés correspondants du pentaérythritol et du
 triméthylolpropane tels que définis à la revendication 2.

5. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que
 l'isocyanate de formule générale VI est un diisocyanate choisi parmi
 l'hexaméthylène diisocyanate, le tétraméthylène diisocyanate, le norbornane
 diisocyanate, l'isophorone diisocyanate et le bis-isocyanato-cyclohexylméthane.

6. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que la réaction de dimérisation desdits isocyanates monomères de formule générale VII est effectuée à une température d'au moins 110 et d'au plus 200°C.

7. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que la réaction de préparation des composés de formule générale VI à partir des composés de formule générale VII est effectuée dans un milieu réactionnel comprenant en outre des composés de formule générale VIII :



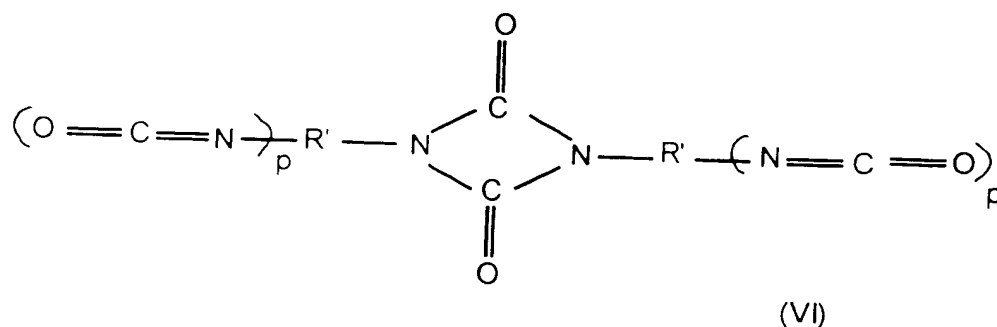
10

dans laquelle R' et p sont tels que définis à la revendication 2.

8. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que le composé de formule générale I, et/ou II, et/ou III est fixé sur un support, notamment une résine.

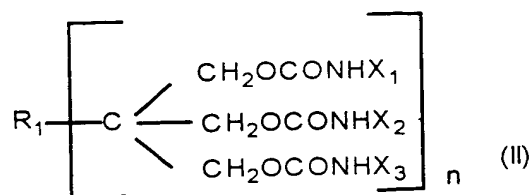
15

9. Composition comprenant au moins un composé de formule générale VI :

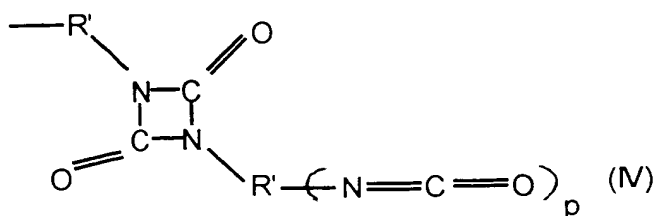


20

dans laquelle R' et p sont tels que définis à la revendication 2, et au moins un composé de formule générale II :



dans laquelle un ou plusieurs de X_1 , X_2 et X_3 représente un groupe $-R'-N=C=O$ tel que défini ci-dessus et les autres représentent, le cas échéant, un groupe



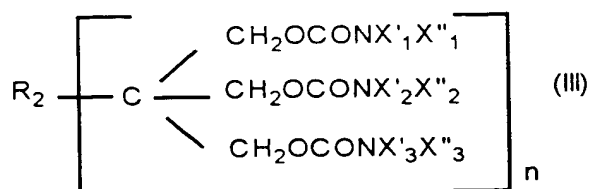
5

R' et p étant tels que définis ci-dessus,

et R_1 est R , avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe $CONX_1H$ tel que défini ci-dessus,

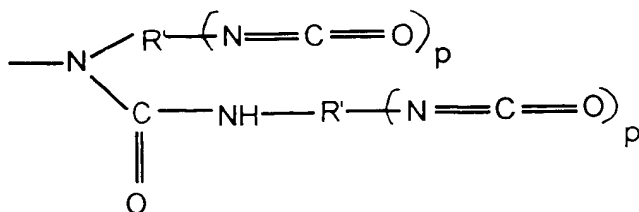
10 et n étant un nombre entier de 1 et 3;

et/ou au moins un composé de formule générale III :



15

dans laquelle l'un au moins de $NX'_1X''_1$, $NX'_2X''_2$ et $NX'_3X''_3$ représente le groupe



20

R' et p étant tels que définis précédemment, les autres représentant un groupe NX_1H avec X_1 tel que défini précédemment, et

R_2 étant R , avec les groupes OH substitués par un groupe $CONX_1H$ ou

